

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-266281

(P2002-266281A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
D 2 1 H 13/26		D 2 1 H 13/26	4 L 0 4 7
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	S 4 L 0 5 5
			F 5 H 0 2 1
			T
			B
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-54112(P2001-54112)	(71) 出願人	000003980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成13年2月28日(2001.2.28)	(72) 発明者	佃 貴裕 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	相澤 和佳奈 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		(72) 発明者	緑川 正敏 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱 製紙株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーター

(57) 【要約】

【課題】耐熱性および電解液保持性に優れ、電気化学素子の内部抵抗を低くしうる湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーターを提供する。

【解決手段】融点または熱分解温度が250℃以上で、平均繊維長0.3mm～2mm、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された液晶性高分子繊維を含有してなる湿式不織布であって、空隙率が68%～85%であることを特徴とする湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点または熱分解温度が250℃以上で、平均繊維長0.3mm～2mm、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された液晶性高分子繊維を含有してなる湿式不織布であって、空隙率が68%～85%であることを特徴とする湿式不織布。

【請求項2】 液晶性高分子繊維が、全芳香族ポリアミド繊維であることを特徴とする請求項1記載の湿式不織布。

【請求項3】 液晶性高分子繊維が、全芳香族ポリエステル繊維であることを特徴とする請求項1記載の湿式不織布。

【請求項4】 湿式不織布が、微細セルロース繊維を含有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項5】 湿式不織布が、フィブリル化されていない繊維0.5dtex以下の有機繊維を1種類以上含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の湿式不織布。

【請求項6】 湿式不織布が、平均繊維径3μm以下のマイクロガラス繊維を含有することを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項7】 融点200℃以上の成分を芯部に、融点200℃未満の成分を鞘部に配した芯鞘複合繊維を含有することを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項8】 150℃～250℃で熱処理されてなることを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項9】 最大孔径が0.9μm～6μmであることを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項10】 ガーレー透気度が0.5s/100ml～20s/100mlであることを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の湿式不織布。

【請求項11】 請求項1～10の何れか1項に記載の湿式不織布を用いてなることを特徴とする電気化学素子用セパレーター。

【請求項12】 請求項1～10の何れか1項に記載の湿式不織布を用いてなることを特徴とする電気二重層キャパシター用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性と電解液保持性に優れ、電気化学素子の内部抵抗を低くしうる湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーターに関するものである。本発明における電気化学素子とは、一次電池、二次電池、電解コンデンサー、電気二重層キャパシター（電気二重層コンデンサーともいう）な

どを指す。これらの電気化学素子に用いられる電解液は水溶液系、有機電解液系の何れでも良い。

【0002】

【従来の技術】各種電池や電気二重層キャパシターなどの電気化学素子に用いられるセパレーターに要求される最も重要な特性として電解液保持性が挙げられる。この電解液保持性が低い場合には、電気化学素子の内部抵抗が高くなってしまい、その結果、電気化学素子の容量不足、電圧低下、短寿命化などの問題が生じる。例えば、リチウム一次・二次電池などの電池セパレーターとして、特開平6-163023号公報には、ポリエチレンとエチレン-プロピレンラバーの混合物からなる微孔性多孔膜が開示されている。

【0003】しかし、このタイプのセパレーターは、細孔径がサブミクロン程度とかなり小さいため、電解液の粘性が高い場合には、電解液がセパレーターに浸透しにくく、電池組立効率が悪い問題があった。また、細孔がセパレーターのZ方向に直線的に形成されているため、電解液の保持能力がやや低く、充放電の繰り返しに伴って電極の膨潤が進行するため、セパレーターが圧迫されてセパレーターに保持されている電解液が押し出され、容量が徐々に低下する問題があった。

【0004】このため、最近では透気性に優れる不織布をセパレーターとして用いることが提案されている。不織布の場合は、Z方向に繊維一本一本が比較的無秩序に積層、接着しているため、細孔が直線的には形成されず、電解液保持性に優れる利点がある。しかし、不織布は厚みが薄くなるほどピンホールができやすく、特に乾式不織布は電解液保持性が不十分な傾向にあり、且つ厚みを均一にすることが難しい問題がある。この問題を解決する方法としては、フィブリル化やマイクロフィブリル化された繊維を用いて湿式抄紙することが有効である。

【0005】例えば、本発明者らは、特開平9-27311号公報において、ガス透過性および電解液保持性に優れ、ピンホールがなく、内部短絡を防止することができる電池セパレーター用不織布を提供することを目的とし、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された有機繊維を含有してなり、且つ透気度が100mHg以上である電池セパレーター用不織布を開示している。

【0006】また、電気二重層キャパシターなどは、電極の活性を上げる目的で、電極とセパレーターを一緒に巻き付けた状態や積層した状態で200℃以上の高温で数時間～1日程度処理することが一般に行われている。最近では処理温度がますます高くなる傾向にある。そのため、ポリオレフィンの多孔質体では溶融してしまい、セルロース繊維からなる多孔質体では炭化するためセパレーターとして使用できない問題がある。そのため電解液保持性と耐熱性の両方に優れるセパレーターが求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術に見られる上記問題点を解決するものである。即ち、本発明の目的は、耐熱性および電解液保持性に優れ、電気化学素子の内部抵抗を低くしうる湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーターを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するため鋭意検討した結果、フィブリル化された有機繊維の種類および湿式不織布の空隙率について検討を重ねた結果、地合と厚みの均一性が高く、耐熱性および電解液保持性に優れ、電気化学素子の内部抵抗を低くしうる湿式不織布およびそれを用いてなる電気化学素子用セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーターを実現できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0009】即ち本発明は、融点または熱分解温度が250℃以上で、平均繊維長0.3mm～2mm、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された液晶性高分子繊維を含有してなる湿式不織布であって、空隙率が68%～85%であることを特徴とする湿式不織布である。

【0010】本発明においては、液晶性高分子繊維が、全芳香族ポリアミド繊維であることが好ましい。

【0011】本発明においては、液晶性高分子繊維が、全芳香族ポリエステル繊維であることが好ましい。

【0012】本発明の湿式不織布は、微細セルロール繊維を含有してなることが好ましい。

【0013】本発明の湿式不織布は、フィブリル化されていない繊維度0.5d tex以下の有機繊維を1種類以上含有することが好ましい。

【0014】本発明の湿式不織布は、平均繊維径3μm以下のマイクロガラス繊維を含有することが好ましい。

【0015】本発明の湿式不織布は、融点が200℃以上の成分を芯部に、融点が200℃未満の成分を鞘部に配した芯鞘複合繊維を含有することが好ましい。

【0016】本発明の湿式不織布は、150℃～250℃で熱処理されてなることが好ましい。

【0017】本発明の湿式不織布は、最大孔径が0.9μm～6μmであることが好ましい。

【0018】本発明の湿式不織布は、ガーレー透気度が0.5s/100ml～20s/100mlであることが好ましい。

【0019】本発明は、本発明の湿式不織布からなることを特徴とする電気化学素子用セパレーターである。

【0020】本発明は、本発明の湿式不織布からなることを特徴とする電気二重層キャパシター用セパレーターである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の湿式不織布および電気化学素子用セパレーターについて詳細に説明する。

【0022】本発明におけるフィブリル化された液晶性高分子繊維とは、例えば、機械的剪断力などによって主に繊維軸と平行な方向に非常に細かく分割された部分を持つ有機繊維を指す。本発明に用いられるフィブリル化された液晶性高分子繊維は、少なくとも一部が、すなわち分割された部分が繊維径1μm以下であれば良い。また、本発明においてはこのような液晶性高分子繊維の集合体も指す。

【0023】本発明における少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された液晶性高分子は、リファイナー、ビーター、高圧ホモジナイザー、摩砕装置などを用いて製造される。これらの装置1種類だけを使用しても良いし、2種類以上を組み合わせて処理しても良い。具体的な方法としては、例えば以下のような方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0024】液晶性高分子繊維を繊維長5mm以下、好ましくは3mm以下に切断したものを原料とし、これを水に分散させて懸濁液とする。懸濁液の濃度は重量百分率で最大25%、好ましくは1～10%であり、さらに好ましくは、1～2%である。この懸濁液をエマルジョンや分散体製造用の高圧均質化装置に導入し、少なくとも10kg/cm²、好ましくは200～500kg/cm²の圧力を加え、この操作を数回から数十回繰り返し均質化装置に通過させる。この間に高速で器壁に衝突させ、急速に減速させることにより生じる剪断力が有機繊維に加えられるが、その効果は主として繊維軸と平行な方向に引き裂き、ほぐすような力として与えられ、次第にフィブリル化する。

【0025】本発明における融点または熱分解温度が250℃以上の液晶性高分子繊維としては、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステルアミド、全芳香族ポリエーテル、全芳香族ポリカーボネート、全芳香族ポリアゾメジン、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリ-p-フェニレンベンゾビスチアゾール(PBZT)などからなる単繊維または複合繊維が挙げられる。これらの中でも、特に耐熱性に優れる全芳香族ポリアミド繊維や全芳香族ポリエステル繊維が好ましい。特に全芳香族ポリアミド繊維の中でもパラアラミド繊維が好ましい。

【0026】パラアラミド繊維は、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-p-ベンズアミド、ポリ-p-アミドヒドラジド、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド-3,4-ジフェニルエーテルテレフタルアミドなどを紡糸して繊維化したものである。

【0027】全芳香族ポリエステルは、芳香族ジオール、芳香族ジカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸

の3つのモノマーを組み合わせて、組成比を変えて合成される。例えばp-ヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸との共重合体が挙げられる。全芳香族ポリエステル繊維は、このようなポリマーを紡糸して繊維化したものである。

【0028】本発明における湿式不織布中のフィブリル化された液晶性高分子繊維の含有量としては、10%以上70%以下であることが好ましい。10%未満では、湿式不織布の耐熱性が不十分になりやすく、70%より多くなると、抄紙スラリーの潤水性が著しく低下するため、抄紙性が悪くなる傾向がある。また、潤水性を向上させるため繊維の大きな繊維を配合するとフィブリル化繊維が脱落しやすくなったり、湿式不織布の地合や厚みが不均一になりやすい。

【0029】本発明におけるフィブリル化された液晶性高分子繊維は、非常に細いため、繊維本数が相当多く存在するだけでなく、アスペクト比が非常に大きいため、フィブリル化繊維同士や他の繊維との絡み合う頻度が高く、緻密な湿式不織布を形成することができる。そのため、電解液保持性に優れる湿式不織布が得られる。また、繊維本数の多さと絡み合いの良さから、湿式不織布全体に均しく分布し、湿式不織布の耐熱性に大きく貢献する。

【0030】本発明の湿式不織布は、空隙率が68%～85%であることを特徴とする。空隙率が68%未満では、電解液保持量が少なくなり、内部抵抗が高めになってしまい、85%より高いと、湿式不織布の密度が低くなりすぎて、孔径が大きめになり、電極活物質がセパレーターを貫通して内部短絡しやすくなる傾向がある。

【0031】本発明における空隙率は、湿式不織布を構成する繊維の比重と湿式不織布の密度から計算して求められる。すなわち、湿式不織布を構成する繊維の比重から湿式不織布の比重を算出し、湿式不織布の比重と密度との差を比重で除した値を100倍したものが空隙率(%)である。

【0032】本発明における微細セルロース繊維とは、セルロース繊維1本1本のほとんどが繊維径1 μ m以下で、平均繊維長が2mm以下、好ましくは1mm以下のセルロース繊維である。水素結合による自己結着力によって膜を形成しうるものが好ましい。

【0033】本発明における微細セルロース繊維は、リントをはじめとする各種パルプ、リントなどを原料とし、機械的剪断力によって微細化されて製造されたものである。機械的剪断力を与える装置としては、リファイナー、ピーター、高圧ホモジナイザー、摩砕装置などが挙げられる。これらの装置1種類だけでも良いし、2種類以上組み合わせ用いて製造されたものでも良い。

【0034】本発明に用いられる微細セルロース繊維は、他の繊維に絡みついため、繊維間の結合力を強める。従って、微細セルロース繊維を含有することによ

て、湿式不織布の引張強度が強くなる。さらに微細セルロース繊維が水素結合により自己結着力により膜を形成する場合には、湿式不織布にピンホールができにくくなり、電極活物質の貫通防止効果が高まるだけでなく、湿式不織布の突刺強度も強くなる。

【0035】本発明に湿式不織布中の微細セルロース繊維の含有量は、1%～30%が好ましく、3%～10%がより好ましい。含有量が1%未満では、ピンホール抑制効果と内部短絡防止効果が小さく、30%より多いと、抄紙用スラリーの潤水性が著しく低下して抄紙しにくくなる傾向がある。

【0036】本発明におけるフィブリル化されていない繊維0.5dtex以下の有機繊維としては、アクリル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの樹脂からなる単繊維や複合繊維が挙げられる。また、これらの中から2種類以上を組み合わせる分割型複合繊維を分割させたものであっても良い。

【0037】本発明におけるフィブリル化されていない繊維0.5dtex以下の有機繊維は、フィブリル化された液晶性高分子繊維を捕捉する働きをなし、湿式不織布の地合を均一にする効果がある。本発明における湿式不織布が、フィブリル化されていない繊維0.5dtex以下の有機繊維を含有する場合の含有量としては、3%以上が好ましく、5%以上がより好ましい。

【0038】本発明の湿式不織布は、さらに平均繊維径3 μ m以下のマイクロガラス繊維を含有してなることが好ましい。マイクロガラス繊維を含有することによって、耐熱寸法安定性が向上するため、空隙率が減少しにくく、電解液保持性に優れる効果があるだけでなく、湿式不織布の熱収縮が抑制されるため、電極同士の短絡が起りにくく、電気化学素子の製造歩留りが高くなる効果も併せ持つ。平均繊維径が3 μ mより太くなると、湿式不織布の摩擦や二次加工処理によってマイクロガラス繊維が折れて脱落し、ピンホールなどの欠点が生じやすくなる。

【0039】ここでマイクロガラス繊維とは、蒸気吹付法、スピニング法、火焰挿入法、ロータリー法などで製造される極細ガラス繊維であり、平均繊維径が、一般的には5 μ m以下であるものを指している。

【0040】本発明における湿式不織布中のマイクロガラス繊維の含有量としては、特に制限はないが、20%以下であることが好ましく、特に10%以下であることが好ましい。10%、特に20%より多いと、セパレーターの耐折強度や層間強度などが弱くなり、電極との巻回性に問題が生じる傾向がある。

【0041】本発明の湿式不織布は、融点が200℃以上の成分を芯部に、融点が200℃以下の成分を鞘部に配した芯鞘複合繊維を含有してなることが好ましい。融点が200℃以上の成分としては、ポリエステル、ポリアミドなどが挙げられる。融点が200℃未満の成分としては、低融点ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

【0042】融点が200℃以上の成分を芯部に、融点が200℃未満の成分を鞘部に配した芯鞘複合繊維は湿式抄紙の乾燥工程で、鞘部が溶融して他の繊維に融着し、湿式不織布の強度を発現させる結着材としての役割を果たす。また、電気化学素子の製造工程である200℃程度での乾燥工程を経ても融点200℃以上の芯部が繊維形状を保持できるため、湿式不織布の熱収縮が抑制され、電解液保持性に重要な空隙率が減少し難くなる効果がある。

【0043】本発明における湿式不織布中の該芯鞘複合繊維の含有量としては、特に制限はないが、50%以下が好ましい。50%より多くなると、鞘部の融着による孔の閉塞が無視できなくなり、電解液保持性が低下しやすくなる。

【0044】本発明におけるフィブリル化された液晶性高分子繊維や微細セルロース繊維以外の有機繊維の長さとしては、特に限定されるものではないが、湿式不織布の地合が均一になりやすいことから、1～30mmが好ましく、1～10mmがより好ましい。繊維長が1mmより短いと、フィブリル化繊維の捕捉能が低下し、30mmより長くなると繊維同士がよれて湿式不織布の厚みむらが生じやすくなる。

【0045】本発明の湿式不織布は、最大孔径が0.9μm～6μmであることが好ましい。ここで、最大孔径とは、ASTM-F-80で規定されるバブルポイント法で測定される最大孔径を指す。基本的には電極活物質の粒径よりも湿式不織布の最大孔径が小さければ、脱落した電極活物質がセパレーターを貫通することなく、内部短絡は生じない。しかし、実際には平均粒径よりも小さな電極活物質も存在するため、セパレーターとして用いられる湿式不織布の最大孔径は、電極活物質の平均粒径よりも小さめであることが好ましい。現在、主に使用されている電極活物質の平均粒径は、3μm、6μm、8μmなどである。従って、本発明における最大孔径が0.9μm～6μmの湿式不織布はセパレーターとして、電極活物質の平均粒径に応じて使用できる。

【0046】本発明の湿式不織布は、ガーレー透気度が0.5s/100ml～20s/100mlであることが好ましい。ガーレー透気度が、0.5s/100ml未満では、湿式不織布の孔径が大きすぎるか、ピンホールが存在する状態であることが多く、内部短絡防止性で問題が生じやすく、20s/100mlより値が大きくなると、湿式不織布の密度が高めになり、イオン透過性

が悪くなるため内部抵抗が高くなりやすい。

【0047】本発明における湿式不織布を製造する方法としては、長網抄紙機、円網抄紙機、傾斜型抄紙機、さらには2種以上を組み合わせたコンビネーションマシンなどを用いて湿式抄紙する方法が挙げられる。

【0048】湿式抄紙法は、通常、繊維を固形分濃度が0.1～5%程度になるように分散助剤、増粘剤などを用いて水中に均一に分散してスラリーとし、さらにスラリー中に水を追加し、固形分濃度を0.1～0.001%に希釈して希薄水性スラリーとし、これを抄紙機を用いてシート化するものである。

【0049】本発明における湿式不織布の坪量は、特に制限はないが、5～50g/m²が好ましく、10～30g/m²がさらに好ましく用いられる。

【0050】本発明における湿式不織布の厚みは、特に制限はないが、電気化学素子が小型化できること、収容できる電極面積を大きくでき容量を稼げる点から薄い方が好ましい。具体的には電池組立時に破断しない程度の強度を持ち、ピンホールが無く、高い均一性を備える厚みとして10～200μmが好ましく用いられ、20～100μmがより好ましく用いられる。10μm未満では、電気化学素子の製造時の短絡不良率が増加するため好ましくない。一方、200μmより厚くなると、電気化学素子に収納できる電極面積が減少するため電気化学素子の容量が低いものになる。

【0051】本発明の湿式不織布の厚みが所望の厚みよりも厚い場合には二次加工処理により厚みを薄くする必要がある。この二次加工処理としては、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、熱カレンダー、ソフトカレンダー、熱ソフトカレンダーなどのカレンダーを用いてカレンダー処理を施して厚み調整が行われる。なるべく電解液保持性を損なわないようにするため、加熱しないでカレンダー処理を行うことがより好ましい。

【0052】本発明において加圧処理または加圧熱処理することにより、電気化学素子用セパレーターの表面平滑性が向上するため電極との密着性が良くなり、電極との巻回時に電極と非水電解液電池用セパレーター間にずれや空隙が生じにくくなる。

【0053】本発明の湿式不織布は、150℃～250℃、より好ましくは180℃～250℃で熱処理されるのが好ましい。予め、高温で熱処理することによって湿式不織布を構成する有機繊維の一部が軟化、溶融して自他繊維と融着するため、セパレーターの耐熱寸法安定性が向上する。そのため、セパレーターの電極と一緒に高温乾燥処理しても、セパレーターが熱収縮にくく、電極同士が接触する事故を防止することができる。熱処理することによって、セパレーターの引張強度や突刺強度が向上するため、電極と一緒に巻回する際にセパレーターの破断や貫通事故が生じにくくなり、電気化学素子の生産効率と歩留りが向上する。熱処理温度は、高

温乾燥処理の温度以上にすることが好ましい。

【0054】活性炭や活性炭素繊維を電極活物質として用いる電気化学素子の場合、セパレーター内に不純物があると、活性炭や活性炭素繊維が不純物を吸着してしまい、その結果、活性炭や活性炭素繊維の細孔が潰れたり、比表面積が減少し、電気化学素子の容量が理論値よりも大幅に低下する場合がある。湿式不織布には、湿式抄紙時に用いられる界面活性剤や消泡剤などの添加薬品が微量ではあるが付着していることが多く、湿式不織布を電気化学素子用セパレーターとして用いる場合、これらの付着物が活性炭や活性炭素繊維に吸着して容量が低下する場合がある。湿式不織布を150℃～250℃で熱処理することによって、これらの付着物が揮発して除去される効果もある。150℃より低い温度では、これら付着物が揮発しにくい。

【0055】本発明における湿式不織布の熱処理方法は、150℃～250℃に加熱したロールに湿式不織布の片面、より好ましくは両面を接触させて連続処理する方法が挙げられる。湿式不織布を熱ロールに接触させる時間が長いほど良く、少なくとも片面で5秒以上接触させることが好ましい。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限定されるものではない。

【0057】＜湿式不織布および電気化学素子セパレーター、ならびに電気二重層キャパシター用セパレーターの作製＞

【0058】実施例1

平均繊維長0.5mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化されたパラアラミド繊維20%、繊度0.1dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、繊度0.4dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維20%、芯部に融点255℃のポリエステル、鞘部に融点110℃の変性ポリエステルを配した芯鞘複合繊維30%を分散助剤とともにバルバーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量18g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、200℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、坪量19g/m²、厚み58μm、空隙率76.6%の電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0059】実施例2

平均繊維長0.4mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化されたパラアラミド繊維50%、繊度0.1dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維20%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維30%を分散助剤とともにバルバーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、

実施例1と同様にして湿式抄紙し、坪量18g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、200℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、坪量19g/m²、厚み55μm、空隙率75.5%の電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0060】実施例3

実施例2で用いたパラアラミド繊維20%、繊度0.1dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維40%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維30%、平均繊維長0.6mmの微細セルロース繊維10%を分散助剤とともにバルバーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、実施例1と同様にして湿式抄紙し、坪量16g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、180℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、坪量17g/m²、厚み40μm、空隙率69.6%の電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0061】実施例4

平均繊維長0.8mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリエステル繊維30%、繊度0.1dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維10%、繊度0.4dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維20%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維30%、平均繊維径0.3μmのマイクロガラス繊維10%を分散助剤とともにバルバーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、実施例1と同様にして湿式抄紙し、坪量20g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、220℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度20m/minで接触させて熱処理し、坪量20g/m²、厚み70μm、空隙率80.8%の電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0062】実施例5

平均繊維長1.6mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化された全芳香族ポリエステル繊維30%、繊度0.1dtex、繊維長3mmのポリエステル繊維30%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維30%、実施例3で用いた微細セルロース繊維5%、実施例4で用いたマイクロガラス繊維5%を分散助剤とともにバルバーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、実施例1と同様にして湿式抄紙し、坪量23g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布の両面を、200℃に加熱した直径1.2mのドラムロールに速度10m/minの速度で接触させて熱処理し、坪量24g/m²、厚み70μm、空隙率76.3%の電気化学素子用セパレータ

一および電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0063】比較例1

平均繊維長0.4mmで、少なくとも一部が繊維径1μm以下にフィブリル化されたパラアラミド繊維20%、織度0.1d tex、繊維長3mmのポリエステル繊維40%、実施例1で用いた芯鞘複合繊維30%、平均繊維長0.6mmの微細セルロース繊維10%を分散助剤とともにパルパーを用いて水中に分散させた。これを水で所定濃度に希釈したスラリーを調製した。次いで、円網抄紙機を用いて湿式抄紙し、坪量18g/m²の湿式不織布を作製した。該湿式不織布をスーパーカレンダー処理して厚みを35μmに調整し、空隙率63%の電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとした。

【0064】＜電気化学素子1の作製＞電極活物質として平均粒径8μmの活性炭85%、導電材としてカーボンブラック7%、結着材としてポリテトラフルオロエチレン8%を混練して厚み0.2mmのシート状電極を作製した。これを厚み50μmのアルミニウム箔の両面に導電性接着剤を用いて接着させ、圧延して有効電極面積105mm巾、19.9m長の電極を作製した。この電極を正極および負極として用いた。実施例1～5および比較例1で作製した電気二重層キャパシター用セパレーターを110mm巾、20m長にスリットし、これを負極と正極の間に介して積層し、巻回機を用いて渦巻き型に巻回して渦巻き型素子を作製した。正極側および負極側の最外層には何れもセパレーターを配した。この渦巻き型素子をアルミニウム製ケースに収納した。次いで、ケースに取り付けられた正極端子および負極端子に正極リードおよび負極リードを溶接した後、電解液注液口を残してケースを封口した。この素子を収納したケースごと200℃に3時間加熱し乾燥処理した。次いで、このケース内に電解液を注入し、注液口を密栓して電気二重層キャパシター、すなわち電気化学素子1を作製した。電解液には、プロピレンカーボネートに1.5mol/lになるように(C₂H₅)₃(CH₃)NBF₄を溶解させたものを用いた。

【0065】＜電気化学素子2の作製＞実施例1～5および比較例1で作製した電気化学素子用セパレーターを56mm巾、600mm長にスリットし、これを負極と正極の間に介して積層し、巻回機を用いて渦巻き型に巻回して渦巻き型素子を作製した。これをニッケルメッキした鉄製の直径18mm、高さ65mmの円筒状電池缶に収納した。このとき負極端子と正極端子に負極リードと正極リードをそれぞれ溶接した。この電池缶の中にプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1の体積比で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/lになるように溶解させた非水電解液を注入した。次いで、電池缶と電池蓋をかしめて封口し、円筒型非水電解液電

池を作製し、これを電気化学素子2とした。ここで、負極には、平均粒径6μmコークス粉末90%と結着剤ポリテトラフルオロエチレン10%を混練して負極合剤を作製した後、適量のN-メチルピロリドンを加えてスラリー状となし、これを負極集電体である厚み100μmの帯状銅箔の両面に塗布し、乾燥後、ローラープレス機を用いて圧縮成型し、厚み180μm、巾55mm、長さ556mmにしたものを用いた。正極には平均粒径6μmのLiCoO₂90%、導電性グラファイト6%、結着剤ポリテトラフルオロエチレン4%を混練して正極合剤を調製した後、これを正極集電体である厚み20μmの帯状アルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥後、ローラープレス機を用いて圧縮成型し、厚み150μm、巾53mm、長さ528mmにしたものを用いた。

【0066】上記の実施例1～5および比較例1により得られた電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーター、ならびにそれらを用いて作製した電気化学素子について、下記の試験方法により測定し、その結果を下記表に示した。

【0067】＜最大孔径＞ASTM-F-80に規定されるバブルポイント法に準拠して測定した最大孔径を示した。

【0068】＜ガーレー透気度＞ガーレー透気度計を用いて、各セパレーター試料について10点測定し、平均値を求めた。

【0069】＜熱収縮率＞15cm×10cmの大きさに切り取ったセパレーター試料をアルミニウム板に載せ、縦方向に直角な2辺をクリップで挟んで固定し、200℃に設定した恒温乾燥機の中に3時間静置した。横方向の寸法を計り、元の寸法に対する収縮による寸法変化の割合を求め、熱収縮率(%)とした。

【0070】＜突刺強度＞各セパレーター試料の面に直角に、直径1mmで先端にRをつけた針を1mm/sの速度で降ろしていき、セパレーターを貫通したときの荷重を突刺強度とし、20カ所の平均値を求めた。

【0071】＜電解液保液率＞15cm×10cmの大きさに切り取ったセパレーター試料の重量(W₁)を計測し、次いでセパレーター試料を電解液に1分間浸漬した後、ピンセットで該試料を取り出し、つるした。電解液が垂れなくなったところで該試料の重量(W₂)を計測した。下記の数式1より、セパレーターの自重に対する電解液保液率(%)を求め、表1に記した。電解液としては、プロピレンカーボネートに1.5mol/lになるように(C₂H₅)₃(CH₃)NBF₄を溶解させたものを用いた。

【0072】

【数1】

電解液保液率(%) = (W₂ - W₁) / W₁ × 100

【0073】＜内部短絡不良率＞実施例1～5および比較例1で得られた電気二重層キャパシター用セパレー

ターを用いて作製した電気化学素子1に2.5Vの直流電圧を72時間印加した後、2.5Vまで充電し、充電直後の漏れ電流を測定し、10mA以上の漏れ電流が観測されたものを内部短絡不良と見なし、100個あたりの内部短絡不良率を求め、内部短絡不良率1とした。

【0074】＜内部短絡不良率2＞実施例1～5および比較例1で得られた電気化学素子用セパレーターを用いて作製した電気化学素子2を1CmAの定電流で4.2Vまで充電し、4.2V到達後は定電圧充電に切り替え、総時間2.5時間で充電が完了するようにした。充

電終了後、開路電圧が0Vを示したもののや3Vを下回ったものを内部短絡不良と見なし、100個あたりの内部短絡不良率を求め、内部短絡不良率2とした。

【0075】＜内部抵抗＞実施例1～5および比較例1で得られた電気二重層キャパシター用セパレーターを用いて作製した電気化学素子1について内部抵抗を測定し、その値を示した。

【0076】

【表1】

例	最大孔径 μm	ガーレー 透気度 $\text{s}/100\text{ml}$	熱収縮率 %	突刺強度 g	電解液保持率 %
実施例1	5.9	0.8	0.5	130	273.1
実施例2	4.3	1.5	0.5	135	270.9
実施例3	1.1	8.4	0.5	258	262.7
実施例4	2.5	4.6	0.2	164	301.4
実施例5	1.8	6.5	0.2	223	292.3
比較例1	0.7	21.2	0.5	260	191.5

【0077】

【表2】

例	内部短絡率 不良率1 %	内部短絡 不良率2 %	内部抵抗 Ω
実施例1	0	0	13
実施例2	0	0	13
実施例3	0	0	15
実施例4	0	0	10
実施例5	0	0	11
比較例1	0	0	43

【0078】評価：表1および表2の結果から明らかなように、本発明における実施例1～5で作製した電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターは、融点または熱分解温度が250℃以上で、平均繊維長0.3mm～2mm、少なくとも一部が繊維径1 μm 以下にフィブリル化された液晶性高分子繊維を含有してなり、空隙率が68%～85%であるため、耐熱性および電解液保持性に優れ、電気化学素子の内部抵抗が低く優れていた。また、何れも最大孔径が0.9 μm ～6 μm であるため、電極活物質がセパレー

ターを貫通することがなく、内部短絡が生じず優れていた。また、ガーレー透気度が0.5s/100ml～20s/100mlであるため、イオン透過性が良好で内部抵抗の低減に寄与した。このように本実施例によれば、電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターとして有用であることが示された。

【0079】実施例1～5で作製した電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターは、フィブリル化されていない繊維0.5d tex以下の有機繊維を1種類以上含有してなるため、地合が均一であった。また、何れも融点が200℃以上の成分を芯部に、融点が200℃未満の成分を鞘部に芯鞘複合繊維を含有し、さらに150℃～250℃で熱処理されてなるため、十分な突刺強度を有していた。特に、実施例3および5で作製した電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターは、微細セルロース繊維を含有してなるため、突刺強度が著しく強くなった。また、実施例3および5で作製した電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターのように、微細セルロース繊維を含有してなる場合は、最大孔径がより小さくなっており、さらに粒径の小さな電極活物質からなる電極を用いる場合にもセパレーターとして有用である可能性が高い。

【0080】実施例4および5で作製した電気化学素子用セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパ

ーターは、マイクロガラス繊維を含有してなるため、熱収縮率がより小さく、耐熱寸法安定性が優れているだけでなく、電解液との親和性が高いため、電解液保持性にも優れていた。

【0081】一方、比較例1で作製した電気化学素子用

セパレーターおよび電気二重層キャパシター用セパレーターは、空隙率が63%と低かったため、電解液保持性がやや悪く、電気化学素子の内部抵抗が著しく高くなってしまった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	X
D 2 1 H 13/24		D 2 1 H 13/24	
		15/10	
H 0 1 G 9/02		H 0 1 G 9/02	3 0 1
	3 0 1	H 0 1 M 2/16	N
			P
H 0 1 M 2/16		H 0 1 G 9/00	3 0 1 C
(72)発明者 高岡 和千代			
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱			
製紙株式会社内			
Fターム(参考) 4L047 AA05 AA12 AA22 AA24 BA21			
CB10 CC12			
4L055 AF04 AF09 AF33 AF35 AF44			
AF47 BE20 EA06 EA08 EA12			
EA16 EA20 FA18 FA19 FA30			
GA01 GA31 GA39			
5H021 CC02 CC17 EE07 EE08 EE11			
EE28 HH00 HH02 HH03			